

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Optimalizace metod stanovení distribuce velikosti částic práškového wolframu pomocí
laserového analyzátoru Malvern

Optimization of measurement methods of particle size distribution of tungsten powder using
laser diffraction analyzer Malvern

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zadání bakalářské práce

Student: **Alfréd Barsch**

Studijní program: B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911R028 Diagnostika materiálů

Téma: Optimalizace metod stanovení distribuce velikosti částic práškového wolframu pomocí laserového analyzátoru Malvern
Optimization of measurement methods of particle size distribution of tungsten powder using laser diffraction analyzer Malvern

Zásady pro vypracování:

1. Základní vlastnosti částic a metody jejich stanovení (tvar, velikost, měrný povrch částic, aj.).
2. Analýza velikosti částic pomocí laserové difrakce – princip a popis metody.
3. Stanovení distribuce velikosti částic práškového wolframu suchým a mokřým způsobem měření pomocí analyzátoru Malvern 2000 za různých podmínek analýzy.
4. Optimalizace suchého a mokrého způsobu měření velikosti částic s cílem dosažení srovnatelných výsledků.

Seznam doporučené odborné literatury:

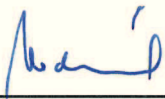
- [1] GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2nd ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 pp. ISBN 978-1878954428.
- [2] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [3] www.malvern.com

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

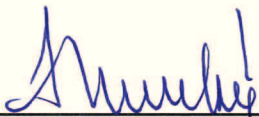
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D.**

Datum zadání: 29.11.2013

Datum odevzdání: 23.05.2014


prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry. Měl by korespondovat s podobou vnějších desek (viz část III) doplněnou o název práce, umístěný nad spojením *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení je napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a je vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listu vloženo prohlášení spolupracující právníké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. jedné strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý

– 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost.

U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listu. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2013/2014. Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru.

Ostrava 22. 11. 2013

Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 19. 5. 2014

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucí práce, Ing. Kateřině Skotnicové, Ph.D. za vstřícnou spolupráci i odbornou pomoc při tvorbě tohoto textu a zainteresovaným osobám z firmy Global tungsten & powders s.r.o v Bruntále, kde jsem měl možnost provést má měření

Abstrakt: V této práci jsou shrnuty základní poznatky o fyzikálních vlastnostech práškových materiálů, se zvláštním ohledem na analýzu distribuce velikosti částic. Praktická část práce je zaměřena na srovnání mokré a suché cesty měření distribuce velikosti částic pomocí laserového analyzátoru Malvern. Cílem bylo nalézt optimální podmínky měření pro obě metody, umožňující dosažení co největší shody distribučních křivek pro práškový wolfram.

Klíčová slova: distribuční křivka, Malvern 2000, suchá metoda, mokrá metoda, velikost částic, laserová difrakce, měrný povrch, střední velikost zrna

Abstract: This work summarizes the basic knowledge about the physical properties of powder materials, with special focus to the analysis of particle size distribution. The practical part is focused on the comparison of wet and dry way of particle size distribution measurement by using the Malvern laser analyzer. The aim was to find the optimum conditions for both measurement methods for achieving the greatest possible consensus distribution curves for powdered tungsten.

Keywords: distribution curve, Malvern 2000, dry method, wet method, the particle size, laser diffraction, surface area, average grain size

Obsah:

1 Úvod	4
1.1 Cíle.....	4
2 Základní vlastnosti částic a metody jejich stanovení	5
2.1 Velikost částic.....	5
2.2 Distribuční křivky	7
2.3 Sítová analýza	9
2.4 Sedimentační a centrifugační metody	11
2.5 Měrný povrch.....	13
2.6 Fisherův analyzátor podsítné velikosti zrn – průměrná velikost částic	15
3 Princip metody stanovení distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce	17
3.1 Podstata laserové difrakce	17
3.2 Výhody laserové difrakce	20
3.3 Suchá a mokrá metoda měření distribuce částic pomocí laserové difrakce	21
3.3.1 Suchá metoda	21
3.3.2 Mokrý metoda	22
4 Stanovení distribuce velikosti částic práškového wolframu různými metodami pomocí analyzátoru Malvern	23
4.1 Metody	23
4.2 Popis přístroje Malvern 2000.....	23
4.3 Časté zdroje potíží při měření.....	24
5 Optimalizace suché a mokré metody měření velikosti částic s cílem dosažení srovnatelných výsledků	25
5.1 Aplikace mokré a suché cesty na neupravovaný práškový wolfram	25
5.1.1 Suchá metoda při tlaku stlačeného vzduchu 1, 2 a 4 bar	25
5.1.2 Mokrý metoda a vliv užití ultrazvuku a smáčedla.	26
5.1.3 Srovnání suché a mokré metody u neupravovaného wolframového prášku.....	28

5.2 Aplikace mokré a suché cesty na práškový wolfram, zjemněný mletím v laboratorním tyčovém mlýnu.....	28
5.2.1 Suchá metoda při tlaku stlačeného vzduchu 1, 2 a 4 bar	29
5.2.2 Mokrý metoda a vliv užití ultrazvuku a smáčedla.	29
5.2.3 Srovnání suché a mokré metody u wolframového prášku upraveného pomletím v tyčovém laboratorním mlýnu.....	31
6 Závěr	33
7 Použitá literatura	34

1 Úvod

1.1 Cíle

V oblasti zkoumání vlastností pevných částic práškových materiálů je v dnešní době hojně rozšířena metoda laserové granulometrie a tato bakalářská práce je věnována řešení problému metodiky měření distribuce částic, s přihlédnutím ke sjednocení a optimalizaci datových výstupů za použití suché i mokré metody analýzy. Práce je vedena snahou o dosažení co nejlepší shody distribučních křivek analyzovaného materiálu pomocí obou metod. Konečným výsledkem této práce by měla být možnost vytvořit vhodnou metodiku měření na přístroji Malvern 2000, poskytující stabilní a reprodukovatelné výsledky, v co největší shodě za použití mokré i suché cesty analýzy.

2 Základní vlastnosti částic a metody jejich stanovení

2.1 Velikost částic

Každá dispergovaná fáze se skládá z jednotlivých částí, které lze od jejich okolí jednoznačně odlišit a které za daných podmínek zachovávají svou celistvost [1]. Případné stabilní útvary, vytvořené spojením menších částic, se nazývají aglomeráty.

Velikost částic patří mezi základní charakteristiky práškového materiálu. Velikost pravidelných, kulovitých útvarů může být popsána průměrem částice, zatímco v případě nepravidelných a členitých částic je situace podstatně komplikovanější (viz *obr. 2.1*). Tvar částic je řešen normou ČSN 42 0890-12 „Zkoušení kovových prášků. Stanovení tvaru částic“.

Aby bylo možné vytvořit úplný popis částic, je nutno znát tři parametry - délku, výšku a šířku, neboť se jedná o trojrozměrné objekty. Výjimku tvoří kulovité částice. Z tohoto důvodu je většina metod stanovení velikosti částic založena na aproximaci, že měřené objekty jsou kulovitého tvaru (ekvivalentní průměr koule). V takovém případě stačí jediný parametr (průměr koule) k vyjádření rozměru dané částice. Jedná se tedy o zjednodušení reálné situace, což na jedné straně výrazně ulehčuje samotné měření, avšak na druhé straně nemusí být výsledky měření velikosti nepravidelných částic různými metodami srovnatelné.

Některé příklady ekvivalentních průměrů [2]:

- Objemově ekvivalentní průměr D_v = průměr koule o stejném objemu jako vybraná nepravidelná částice V_p , t.j.

$$D_v = \left(\frac{6}{\pi} V_p \right)^{1/3} \quad (2.1)$$

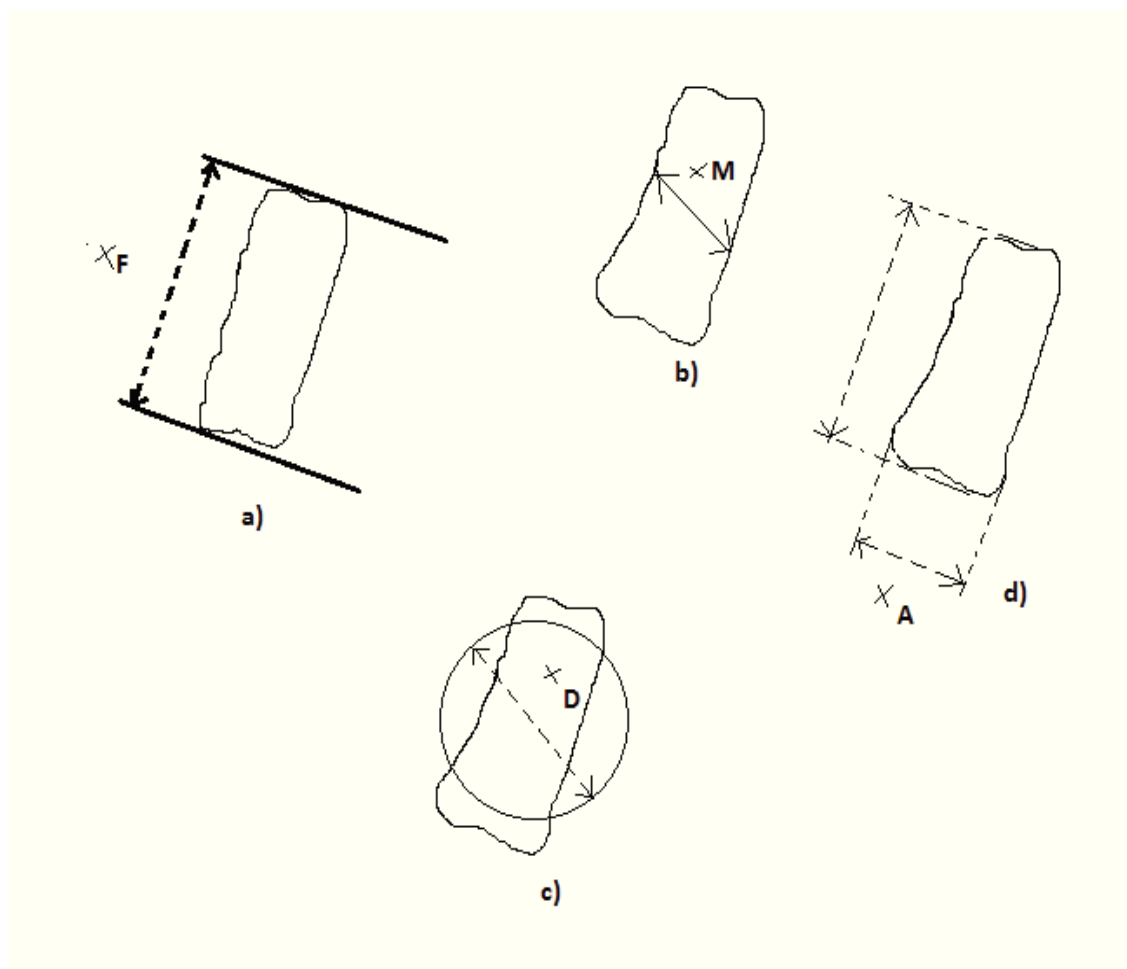
- Povrchově-ekvivalentní průměr D_s = průměr koule se stejným povrchem jako vybraná nepravidelná částice S_p , t.j.

$$D_s = \left(\frac{6}{\pi} S_p \right)^{1/2} \quad (2.2)$$



Obr. 2.1 *Přehled možných tvarů částic.*

Jednotlivé metody měření velikosti částic mohou využívat k jejich charakterizaci různé parametry podle konkrétních požadavků – *obr. 2.2*.



Obr. 2.2 Nejčastější způsoby vyjádření velikosti částic: a) Feretův průměr (vzdálenost mezi tečnami rovnoběžnými se zvoleným směrem, který musí být zachován pro všechny částice), b) Martinův průměr (délka úsečky půlíčí plochu obrazu částice; směr úseček musí být zachován pro všechny částice), c) průměr kruhu o ploše shodné s plochou obrazu částice, d) délka a šířka částice[1].

2.2 Distribuční křivky

Skutečné práškové systémy jsou povětšinou polydisperzní, tedy jejich částice mají různou velikost. K popisu rozdělení velikosti částic slouží tzv. distribuční křivky.

Jejich grafické zobrazení je možné dvěma způsoby. První možností je diferenciální podoba vyjadřující závislost veličiny charakterizující množství částic (objem, počet částic,

intenzita jimi rozptýleného světla) na veličině charakterizující velikost částic (ekvivalentní průměr koule či logaritmus tohoto průměru).

Druhým typem zobrazení je integrální (kumulativní) křivka, kde je na svislé ose uvedeno procentuální zastoupení všech částic větších, respektive menších než je velikost zobrazená na vodorovné ose. Tento typ zobrazení je vhodný pro detailní analýzu vzorku, není však již příliš vhodný pro práci s větším množstvím výsledků.

Pro tento účel se idealizují experimentální distribuční křivky pomocí distribučních funkcí a nadále se využívá pouze parametrů těchto funkcí [1]. Povětšinou pak postačují dva parametry, které popisují střední velikost částic a polydisperzitu této distribuce.

K popisu distribuce velikosti části lze aplikovat celou řadu distribučních funkcí, z nichž nejpoužívanější je logaritmicko-normální distribuční funkce

$$f(\log x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\log x - \log \mu)^2}{2\sigma^2} \quad (2.3)$$

kde x je velikost částice, μ je medián, σ (směrodatná odchylka $\log x$) je veličina charakterizující polydisperzitu. Graf této funkce je symetrický, jestliže na vodorovnou osu vyneseme logaritmus velikosti [1].

Kvantita částic bývá vyjadřována různě v závislosti na zvolené metodě analýzy. Metody počítající částice dávají tzv. četnostní rozdělení, což znamená rozdělení udávající počet částic v jednotlivých velikostních třídách.

Naproti tomu například síťová analýza, případně centrifugační metoda poskytují hmotnostní či objemové rozdělení.

Různé typy rozdělení lze navzájem přepočítat, přesnost ovšem s narůstající polydisperzitou klesá.

Na distribuční křivce se uvedený přepočet projeví zvýrazněním oblasti, která je mimo interval největšího výskytu v původním četnostním rozdělení. Popsaný efekt je zákonitý, tj. objemové (hmotnostní) rozdělení, včetně z něho vyplývajících hodnot středních velikostí, zdůrazňuje více hrubší částice daného vzorku než četnostní rozdělení získané za stejných podmínek [1].

2.3 Sítová analýza

Sítová analýza je založena na jednoduchém principu mechanického rozdělení částic na podíl, který projde a podíl, který je na sítěch zachycen. Použití více sít o rozdílné velikosti otvorů umožňuje rozdělit práškový vzorek na jednotlivé velikostní frakce. Vzorek práškového materiálu o určité hmotnosti je umístěn na horní síto s největšími otvory. V důsledku vibračních pohybů sít o zadané amplitudě, seřazených postupně podle klesající velikosti ok, je prášek následně proséván a rozdělován na jednotlivé frakce. Poslední frakce, která je zachycena ve spodní nádobě a která prošla všemi sít, se označuje jako podsítová. Jednotlivé frakce jsou kvantitativně odebírány ze sít a váženy. (viz *obr. 2.3*) Podmínky sítové analýzy řeší norma ČSN ISO 4497, „Kovové prášky. Stanovení velikosti části proséváním za sucha“

Pokud jsou částice nepravidelného tvaru, závisí pravděpodobnost průchodu síty na jejich orientaci. V daném případě lze průchodnost částic jednotlivými sít, modifikovat změnou pohybu síta v průběhu analýzy. V případě horizontálního pohybu se anizometrické částice orientují svou hlavní osou shodně s rovinou síta. Vertikální pohyb naopak podporuje náhodnou orientaci částic.

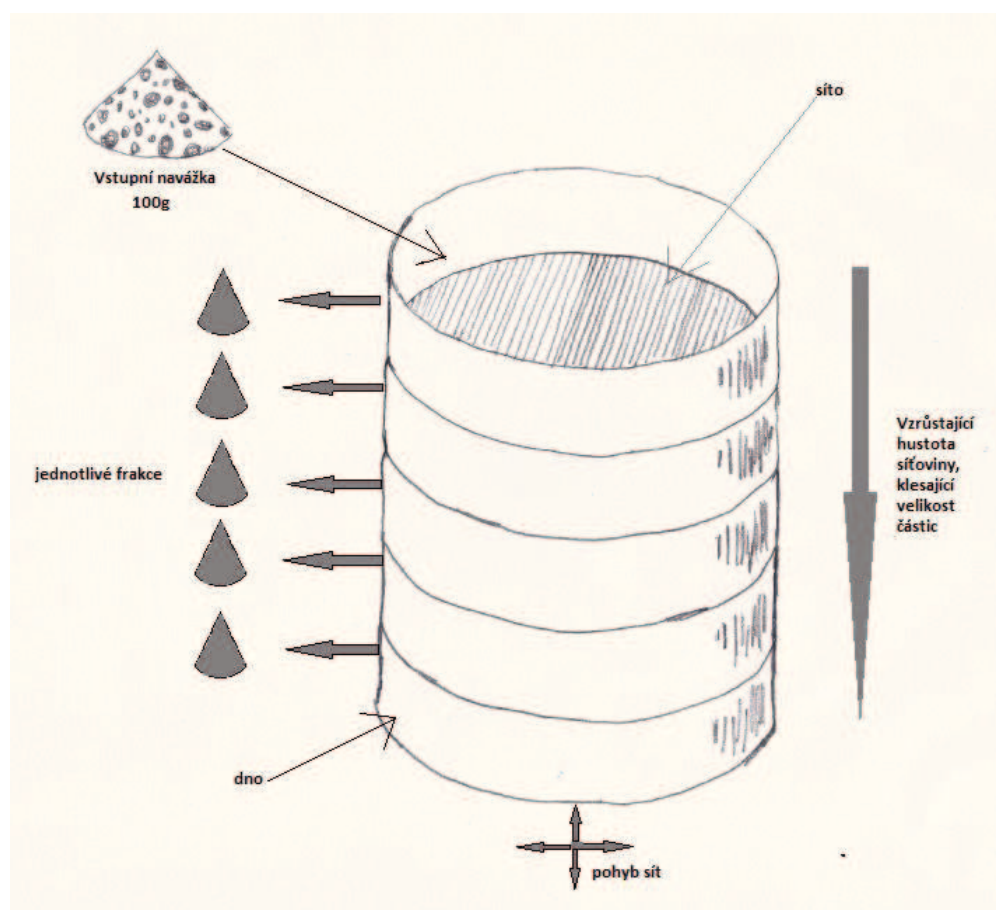
Směr, intenzita a doba pohybu sít ovlivňují prosévací efekt, a tím i výsledek měření. Dnešní konstrukce přístrojů umožňují dosáhnout reprodukovatelnosti měření i při použití sady sít nad sebou. Přesnost analýzy ovlivňuje také stupeň opotřebení sít a v neposlední řadě i rozrušování částic během analýzy. Množství použitého prášku je povětšinou dáno zněním příslušné normy.

Síta jsou obvykle vyráběna v normalizované řadě, kde se rozměry otvorů sousedních sít liší faktorem $\sqrt{2}$ [1].

V zahraničí i u nás je často používána v souvislosti se sít, jednotka mesh. Tato jednotka vyjadřuje počet ok připadajících na jeden palec (2,54 cm) síta tkaného z drátu, jehož otvory odpovídají průměru drátu. V jednotlivých národních předpisech pracujících s jednotkami mesh se vyskytují drobné rozdíly v označení sít související s různým zaokrouhlováním. Rozdíly jsou uvedeny na několika příkladech v *tabulce 2.1*.

Tabulka 2.1 Část převodní tabulky velikosti síťových ok podle různých norem.

jmenovitá velikost síťového oka ČSN ISO 3310 [mm]	ASTM E11 # E323 # [No./ mesh]	Tyler Standard Screen Scale Sieves [mesh]
0,063	230	250
0,125	120	115
0,250	60	60
0,500	35	32
1,00	18	16
2,00	10	9



Obr. 2.3 Sítová analýza se spoléhá na použití sady sít o postupně menší velikosti otvorů (větší hustota síťoviny) pro zachycování částic, na základě předpokládané velikosti průřezu[3].

2.4 Sedimentační a centrifugační metody

Sedimentace částic v gravitačním, respektive odstředivém poli je základem klasických metod analýzy velikosti částic. Při tomto ději rozměrnější částice sedimentují rychleji než menší. Tímto dojde k rozdělení částic dle velikosti, což spolu s vhodně zvoleným způsobem stanovení koncentrace umožňuje vypočítat distribuční křivky. Nejlépe použitelným je pak hmotnostní, respektive objemové rozdělení.

Velikost kulovité částice, která se usazuje účinkem gravitace v daném prostředí s laminárním prouděním (t.j. splňující Reynoldsovo kritérium), lze stanovit ze Stokesova zákona:

$$r = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_s - \rho_l)gt}}, \quad (2.4)$$

Kde η je viskozita kapaliny, h výška pádu částice za čas t , ρ_s resp. ρ_l je efektivní hustota částice resp. hustota kapaliny [1].

Pro sedimentační děj uskutečněný v centrifuze platí:

$$x = \sqrt{\frac{18\eta \ln(r/r_0)}{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 t}}, \quad (2.5)$$

Kde r_0 je počátek, r konec dráhy částice v centrifuze při úhlové rychlosti ω za čas t [1].

V poli centrifugy dosahuje sedimentace ve srovnání s metodou gravitační vyššího zrychlení a také je umožněno při vzrůstajícím poloměru otáčení zvyšování rychlosti částic. Dochází též k divergenci trajektorií jejich pohybů. O to je vyhodnocování měření v centrifuze komplikovanější.

V praxi často nebývají předpoklady uvedené u výše zmíněných rovnic dokonale splněny:

- Částice nebývají kulovité a homogenní. Mohou se pohybovat ve formě shluků a okolní prostředí nesplňuje podmínky nekonečně rozsáhlého homogenního prostředí.

- Na částice působí další síly nad rámec uvažovaných v předchozích rovnicích, např. Brownův pohyb, elektrostatické síly, unášení proudící kapalinou).
- Nejsou splněny podmínky laminárního proudění. Při jejich splnění nedochází při sedimentaci k orientaci nekulovitých částic. Pokud podmínky splněny nejsou, jsou uvažovány kulovité ekvivalenty zkoumaných částic.
- U nehomogenních částic se také uplatňuje jejich efektivní hustota. Sedimentace agregátů, tedy většinou porézních částic, je pomalejší, než by byla sedimentace jejich kompaktních ekvivalentů o stejném vnějším rozměru. Je to způsobeno přítomností fází o nižší hustotě (póry obsahující vzduch, či disperzní kapalinu), díky nižší rychlosti usazování se pak agregáty jeví jako částice menší, než je tomu ve skutečnosti. Z tohoto důvodu je pro analýzu materiálů s výrazně rozdílnou hustotou (například různé druhy materiálu) tato metoda v podstatě nepoužitelná.
- Částice, nacházející se blízko sebe, sedimentují vyšší rychlostí, než jejich izolované ekvivalenty.
- U polydisperzních materiálů zpomaluje proud kapaliny, vytlačený sedimentací hrubších částic, usazování jemnější frakce.
- S rostoucí koncentrací částic se zvyšuje efektivní viskozita kapaliny. U velmi koncentrovaných suspenzí sedimentují částice stejnou rychlostí bez ohledu na jejich velikost [1].

Vhodně zvolenou koncentrací částic lze eliminovat většinu zmíněných negativních efektů, naředění také snižuje efekt elektrokinetických vlivů (sedimentační potenciál). Doporučována je koncentrace nepřesahující 1% dispergované fáze.

Při sedimentaci v reálných podmínkách je nutné vzít v úvahu stěny nádoby, v jejichž blízkosti sedimentují částice pomaleji. Vzdálenost protilehlých stěn by měla být větší než 50 - ti násobek velikosti největší analyzované částice.

Podmínky laminárního proudění při sedimentace jsou splněny, jestliže pro Reynoldsovo kritérium platí:

$$Re = \frac{\rho_l v x}{\eta} < 0,2 \quad (2.6)$$

Kde v je rychlost sedimentující částice [1].

Z této podmínky a v rozsahu platnosti Stokesova zákona lze vyjádřit maximální velikost částice pro sedimentační analýzu:

$$x = \sqrt[3]{\frac{3,6\eta^2}{\rho_l(\rho_s - \rho_l)a}} \quad (2.7)$$

Pro gravitační sedimentaci je zrychlení $a = g$, pro sedimentaci v centrifuze $a = \omega^2 r$ [1].

2.5 Měrný povrch

Měrný povrch je charakterizován jako veličina popisující velikost povrchu vzorku o jednotkové hmotnosti. Čím je menší velikost částic, respektive složitější morfologie (členitější, pórovitější), tím je měrný povrch větší. U neporézních vzorků nepřímo vyjadřuje střední velikost částic. Jeho znalost je důležitá z hlediska posouzení vlastností materiálu, vyjadřujících jeho schopnost adsorpce či účasti na heterogenních reakcích. Hodnota měrného povrchu hraje také důležitou roli při slinovacích procesech.

Nejběžnější metoda stanovení měrného povrchu práškového vzorku je založena na principu fyzikální adsorpce plynu na povrchu tuhé fáze. Během procesu je měřeno množství plynu potřebného k vytvoření monomolekulární adsorbované vrstvy. Ze znalosti plochy, kterou v monomolekulární vrstvě zaujímá adsorbovaná molekula plynu, se vypočítá specifický povrch, vztažený na jednotku hmotnosti vzorku [1].

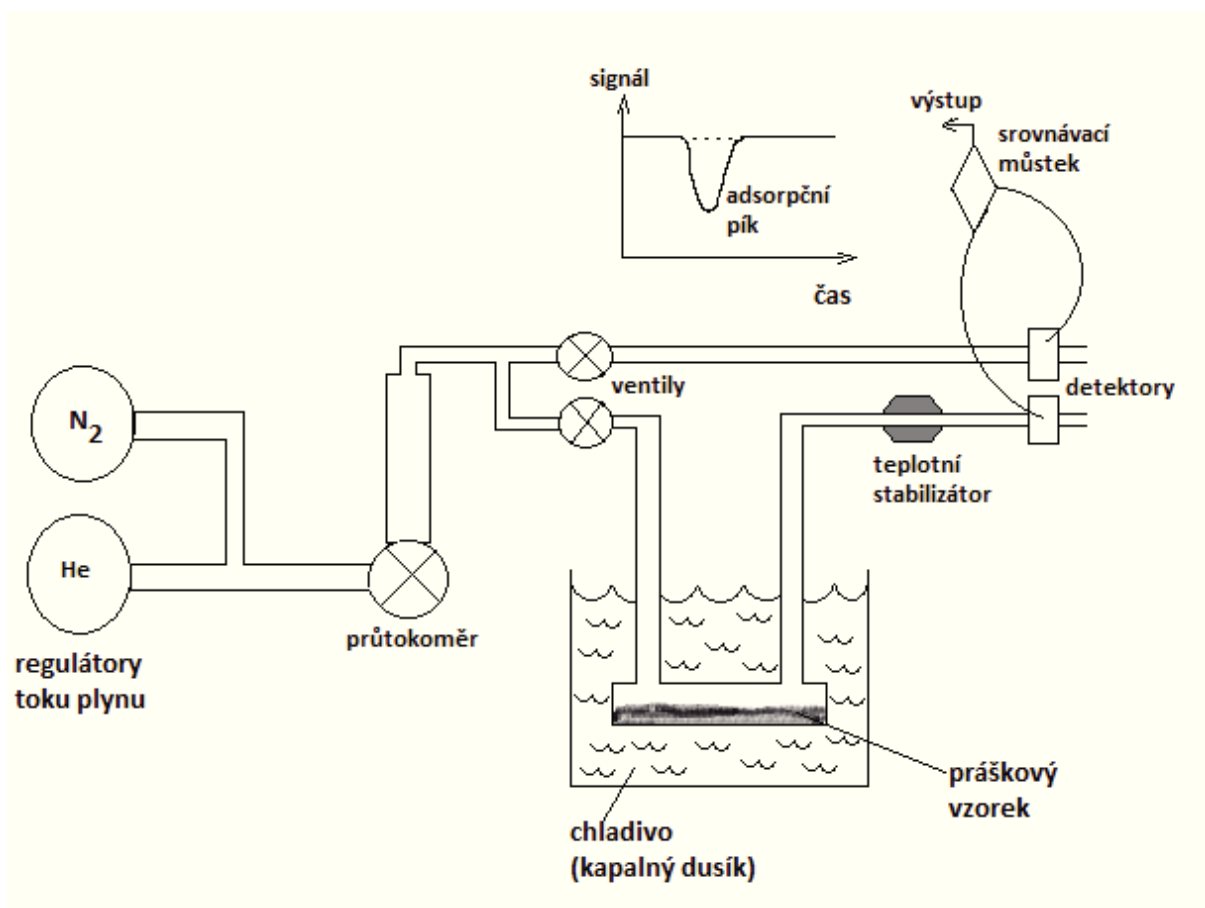
V reálných podmínkách může snadno dojít i k situaci, že plyn nepokrývá dokonale celý vzorek, nebo případně se naopak adsorboval ve více vrstvách. Při zpracování dat měření proto vycházíme z rovnice adsorpční izotermy. Nejčastěji se využívá rovnice Brunauer, Emmett a Teller (BET teorie), která popisuje adsorpci molekul plynu na povrchu pevných látek a je základem analytické metody pro měření specifické plochy povrchu porézních, respektive disperzních materiálů:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_1 c} + \frac{c - 1}{V_1 c} \frac{P}{P_0} \quad (2.8)$$

kde V je objem adsorbovaného plynu při tlaku P , V_1 je objem plynu potřebného pro vytvoření monomolekulární vrstvy, P_0 je tlak nasycených par, c je konstanta, která

exponenciálně závisí na rozdílu tepla adsorpce plynu do monomolekulární vrstvy a kondenzačního tepla. Pro $c \gg 1$ dochází k adsorpci do dalších vrstev teprve po úplném obsazení první vrstvy [1].

Rovnice BET v tomto tvaru umožňuje nalezení veličin V_I a c z lineární závislosti $\frac{P}{V(P_0-P)}$ na relativním tlaku $\frac{P}{P_0}$.



Obr. 2.4 Schematický náčrt dusíkového analyzátoru měrného povrchu BET. Vzorek čistého prášku se ochladí na teplotu, kdy dojde k adsorpci (teplotě kapalného dusíku v tomto případě). Toky hélia a dusíku jsou upraveny pro konkrétní poměr parciálního tlaku. Vzorek je vystaven plyné směsi, což vede ke změně tepelné konduktivity ve chvíli, kdy je dusík selektivně navázán. Plocha adsorpčního píku umožňuje změření měrného povrchu[3].

2.6 Fisherův analyzátor podsítné velikosti zrn – průměrná velikost částic

Tento přístroj umožňuje reprodukovatelně měřit střední velikost částic v rozsahu 0,2 až 50 μm .

Pracuje na principu ovlivnění tlaku vzduchu při průchodu vrstvou práškového materiálu. Částice práškového materiálu ovlivní tlak proudu regulovaného vzduchu úměrně své velikosti. Přes vrstvu hrubozrného prášku prochází proud vzduchu snadněji než přes objemově srovnatelnou vrstvu jemnějšího materiálu. Jsou-li při každém měření dodrženy stejné postupy přípravy vzorku (množství materiálu, průměr měrné trubice a síla stlačení vrstvy materiálu před průchodem vzduchu), lze při konstantním tlaku vháněného vzduchu definovat jeho střední zrnitost a toto měření snadno reprodukovat.

Základní operační princip přístroje je postaven na vzduchové pumpě, vytvářející tlak vzduchu, který je stabilizován na konstantní hodnotu regulátorem. Stlačený vzduch je veden do měrné trubice, kde je situován práškový vzorek. Tlak vzduchu po průchodu stlačeným práškovým vzorkem v měrné trubici je měřen pomocí kalibrovaného manometru, ve kterém hladina tekutiny (demineralizované vody) ukazuje střední průměr velikosti částic na čtecím diagramu, jehož křivky jsou vyjádřením rovnice dané Goodenem a Smithem:

$$d_m = \frac{CL}{(AL - 1)^{3/2}} \sqrt{\frac{F}{P - F}} \quad (2.9)$$

kde:

$A = 1,267 \text{ cm}^3$, vnitřní průřez měrné trubice

$C = 3,80$, přístrojová konstanta

d_m = střední průměr částice (μm)

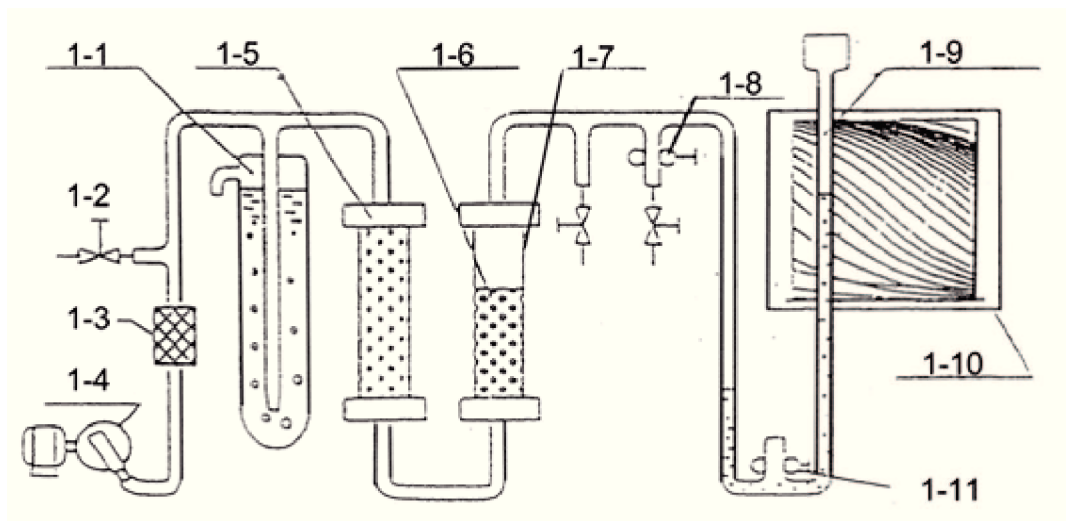
F = tlakový rozdíl (cm vody nebo g/cm^2)

$F/2$ = kalibrační výška (cm vody)

L = výška vzorku (cm)

P = celkový tlakový pokles (cm vody nebo g/cm^2)

V diagramu jsou na vodorovné ose vyneseny hodnoty porozity materiálu a na svislé hodnoty střední velikosti částic materiálu. Porozita je dána pozicí ukazatele po definovaném stlačení vzorku na tzv. base line. Střední velikost zrna je následně odečtena z výšky hladiny v manometru. Schéma přístroje je uvedeno na obr. 2.5.



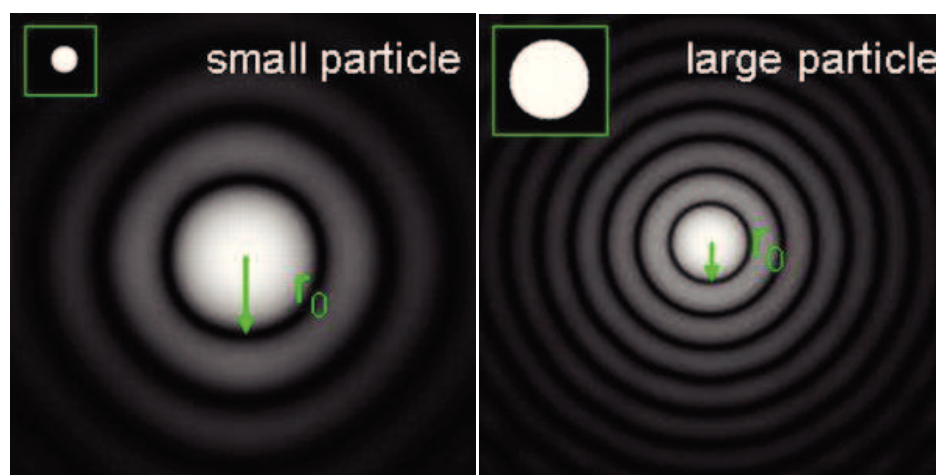
Obr. 2.5 Schéma Fisherova analyzátoru.

- 1-1** Regulátor konstantního tlaku
- 1-2** Kontrola tlaku
- 1-3** Vzdušný filtr
- 1-4** Vzduchová pumpa
- 1-5** Sušidlo
- 1-6** Stlačený práškový vzorek
- 1-7** Měrná trubice
- 1-8** Přepínač rozsahu měření
- 1-9** Manometer
- 1-10** diagram střední zrnitosti
- 1-11** regulátor hladiny manometru [4]

3 Princip metody stanovení distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce

3.1 Podstata laserové difrakce

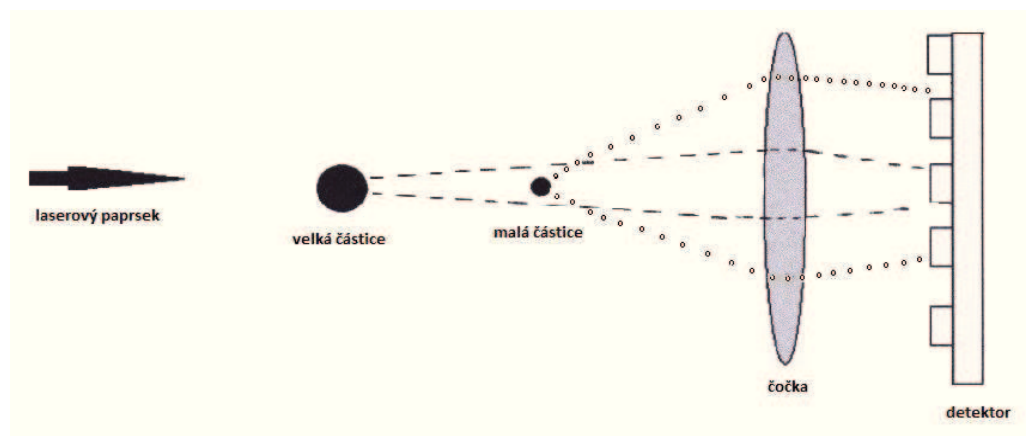
Difrakce laserového světla vyplývá z interakce světla s částicemi a může být popsána matematicky Fraunhofer nebo Mie teorií. U jedné sférické částice, difrakční vzor ukazuje typickou kruhovou strukturu. Vzdálenost r_0 prvního minima do centra je závislé na velikosti částic, jak je znázorněno na *obr. 3. 1.* a *obr. 3. 2*[5].



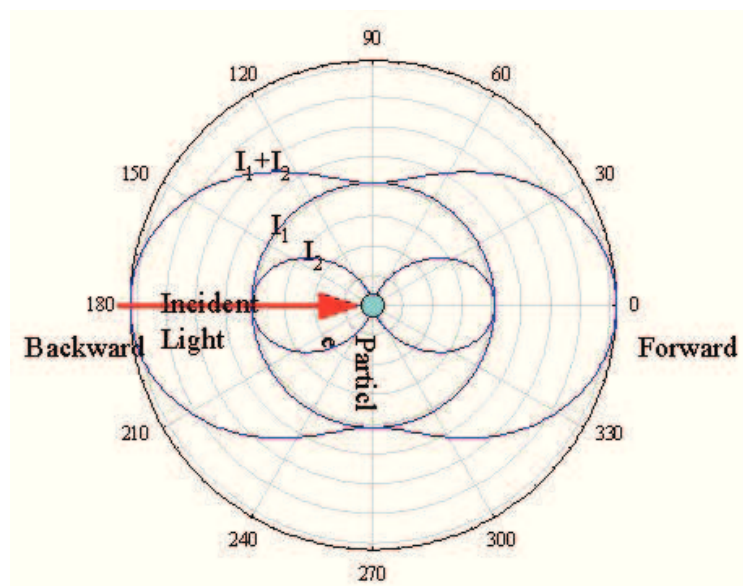
Obr. 3.1 Difrakční model malé částice[5]. **Obr. 3.2** Difrakční model větší částice[5].

Při měření distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce jsou unášeny měřené částice disperzním prostředím do kyvety, kde jsou prozařovány laserovým paprskem, který se během průchodu kyvetou a interakcí s přítomnými částicemi rozptyluje. Dochází k ohybu laserového paprsku, tedy difrakci. Mezi velikostí částice a úhlem ohybu paprsku existuje nepřímá úměra, naopak mezi velikostí částice a intenzitou záření je přímá úměra. S klesající velikostí částice, vzrůstá difrakční ohybový úhel (viz *obr. 3.3*), zatímco intenzita záření klesá v závislosti na velikosti částice. Ve zkratce tedy:

- Velké částice rozptýlí světlo v malém úhlu, ovšem s vysokou intenzitou.
- Malé částice rozptýlí světlo v širším úhlu, ovšem s nízkou intenzitou.



Obr. 3.3 *Malé částice poskytují větší úhel rozptylu než velké částice, což je základ pro analýzu velikosti částic na základě rozptylu laserového světla[3].*



Obr. 3.4 *Světlo, dopadající na částice tvaru koule, které se vznášejí v prostoru, je rozptýleno v různých směrech. Rozptýlené světlo má intenzitu I_1 vzniklou polarizací světla ve směru složky kolmé na čelní stranu a složky I_2 ve směru čelní složky [6].*

Kvantita světla stanovená v různých směrech je využita k výpočtu distribuce velikosti částic. K tomuto účelu slouží i následující teorie:

Model Fraunhofer

Fraunhoferova aproximace je jedna z nejjednodušších používaných teorií. Tento model

může předpovědět rozptyl částic tak, že vložíme matný disk o známé velikosti do laserového paprsku. Tento model je postačující pro některé částice, ale necharakterizuje rozptyl přesně. Velmi málo částic je diskového profilu.

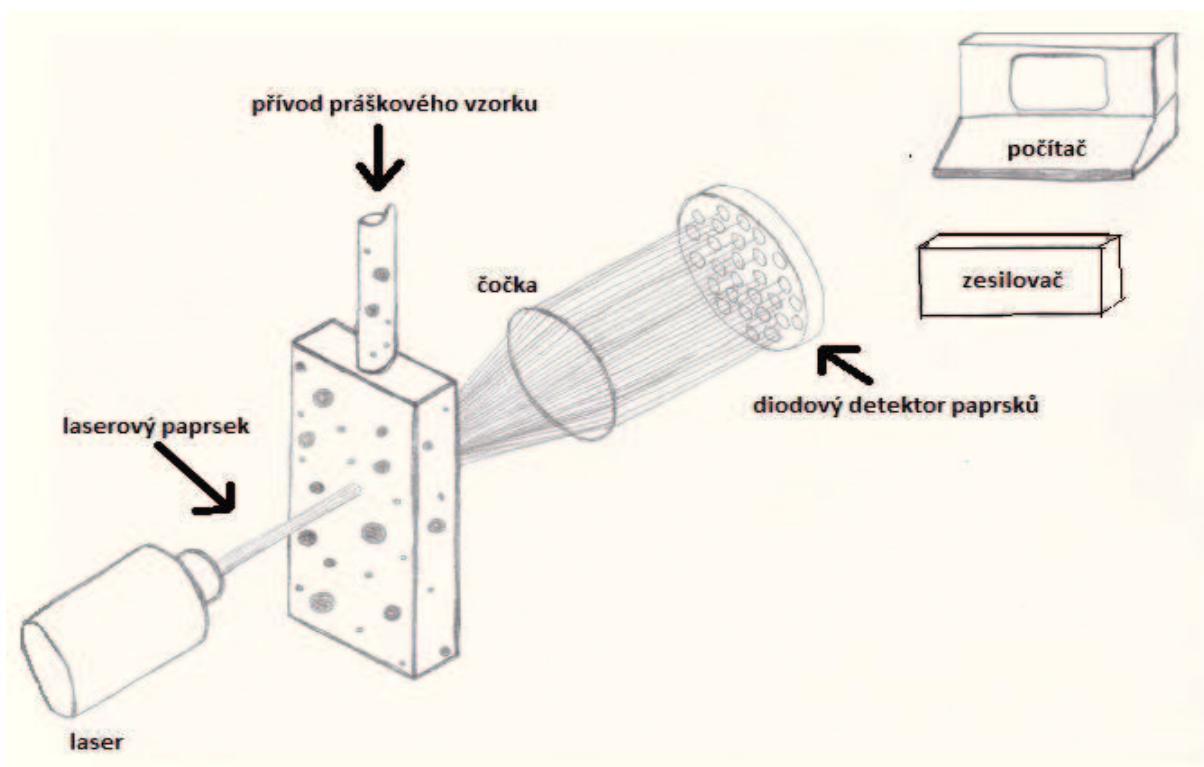
Fraunhoferova aproximace byla používána u počátečních přístrojů zaměřených na difrakci světla. Předpokládá, že měřené částice jsou neprůhledné a rozptylují světlo v úzkých úhlech. V důsledku toho je použitelná pouze pro velké částice, a bude mít za následek nesprávné posouzení jemné frakce částic [7].

Teorie Mie

Přijátá teorie, která přesně předpoví rozptyl světla a jeho chování na všechny materiály a za všech podmínek je známa jako *Mie teorie*. Teorie Mie je založena na Maxwellových rovnicích elektromagnetického pole a předpovídá intenzitu rozptylu vyvolanou všemi částicemi v rozsahu měření, ať už jsou průhledné nebo neprůhledné. Mie teorie byla vyvinuta k předpovědi cesty světla, které je rozptylováno sférickými částicemi a pojednává o trase paprsku světla, který prochází nebo je pohlcován měřenými částicemi. Tato teorie je více přesná než model Fraunhofer, ale předpokládá, že je známa nějaká specifická informace o zkoumané částici, jako její index lomu a absorpce. Důležitý moment této teorie je, že je znám rozměr částic a další detaily o její struktuře a tak může být přesně předpovězen způsob, jakým bude rozptylovat světlo. Každý rozměr částic bude mít svůj vlastní příznačný rozptyl jako otisk prstu, který je rozdílný od každé jiné velikosti částic. Teorie Mie používá rozdíl indexů lomu mezi částicí a disperzním médiem k předvídání intenzity rozptýleného světla. To také popisuje, jak absorpční charakteristiky částice ovlivňují množství světla, které se přenáší na částice, a je buď absorbováno, nebo lámáno. Tato schopnost vysvětlit dopad lomu světla je důležitá zejména pro částice o průměru menším než 50 μm nebo ty, které jsou transparentní. Tato teorie je založena na následujících předpokladech:

- Měřené částice jsou kulovité
- Suspenze je zředěná, takže světlo je rozptýleno jednou částicí a detekováno, dříve, než interaguje s částicí další.
- Optické vlastnosti částic a okolního prostředí jsou známy.
- Částice jsou homogenní.

Principiální schéma měření distribuce částic pomocí laserové difrakce je znázorněno na *obr. 3.5*.



Obr. 3.5 Princip analýzy velikosti částic za použití rozptylu procházejícího laserového světla. Prášek je rozptýlen a přivádí se do měřicí cely, kde dochází k rozptylu. Detekční systém měří úhlovou intenzitu pro následné počítačové výpočty distribuce velikosti částic[3].

3.2 Výhody laserové difrakce

Laserová difrakce je nedestruktivní metoda, která může být použita buď na suché, nebo mokré vzorky. Měření velikosti částic vychází ze základních vědeckých principů, není tedy potřeba externí kalibrace, dobře navržené nástroje jdou snadno nastavit a spustit a vyžadují jen minimální údržbu. Kromě toho, tato technika nabízí:

- Široký dynamický rozsah měření. Moderní systémy umožňují uživatelům měření částic v rozmezí od 0,02 μm do několika milimetrů bez změny optické konfigurace, zajistí, aby dobře rozptýlené a aglomerované částice byly detekovány stejně dobře.
- Flexibilita. Technika je rovněž použitelná pro spreje, suché prášky, suspenze a emulze, což umožňuje realistické porovnání produktů o odlišném složení.
- Vytvoření distribuce velikosti částic v závislosti na množství – to je, v jaké oblasti se vyskytuje většina materiálu, pokud jde o velikost částic

- Rychlé získávání dat – jedno měření v celém dynamickém rozsahu může být provedeno v 0,4 ms, což umožňuje studovat dynamické děje.
- Reprodukovatelnost. Vysoká rychlost získávání dat umožňuje provést tisíce měření, ze kterých může být vytvořen průměrný výsledek. Ve spojení s normalizovanými provozními postupy tak lze dosáhnout rozdílu měření mezi dvěma přístroji menšího než 1 %. Je tedy možno snadno porovnávat výsledky z různých pracovišť.
- Snadné ověření. Techniky laserové difrakce nevyžadují kalibraci, ale mohou být snadno ověřeny pomocí různých snadno dostupných NIST standardů (např. z Duke Scientific, White house Scientific , NIST) [7].

3.3 Suchá a mokrá metoda měření distribuce částic pomocí laserové difrakce

3.3.1 Suchá metoda

Suchá metoda měření je založena na disperzním prostředí proudu vzduchu o stanoveném tlaku, který nese materiál vzorku do kyvety s procházejícím laserovým paprskem.

Správnost měření je ovlivněna několika faktory. Prvním faktorem je, že metoda laserové difrakce předpokládá ideální kulovitý tvar částice a výslednou distribuci poté přepočítává na objem. Znamená to, že pokud je mezi malými částicemi jedna velká (*obr. 2*), distribuční křivka se posune směrem k velkým částicím. Výsledek je tedy zkreslený. Druhým faktorem je optimální nastavení metody měření tzv. SOP (standard operating procedure). V případě suché cesty je možno měnit rychlost sypání vzorku do systému (feed rate - %) a tlak vzduchu, pod kterým je vzorek unášen do měřicí cely (air flow - bar) [8].

3.3.2 Mokr   metoda

Disperzní jednotka na mokr   vzorky používá tekut   dispergační činidlo, na bázi vody, p   padn   jiného rozpou      la, aby se vzorek rozptýlil. Sm    en   povrchů částic molekulami disperzního činidla snižuje jejich povrchovou energii, tedy snižuje p  t  a  liv   síly mezi dotýkajícími se částicemi. To umo      uje, aby byly odděleny a přešly do suspenze. Z důvodu zachování homogenity recirkuluje suspenze se vzorkem nep  etr  it   přes měřicí zóny. U disperzních činidel s vysok  m povrchov  m napětím, jako je voda, může přidání malého množství povrchov  e aktivn   látky v  razn  e zlep    t smáčivost a následnou disperzi částic. Za účelem rozpt  ylen   jednotlivých částic se obvykle vnáší do vzorku n  jak   energie. Často jde o míchání nebo třepání, pro velmi jemn   materi    ly nebo siln  e vázané shluky bývá používán ultrazvuk [9].

4 Stanovení distribuce velikosti částic práškového wolframu různými metodami pomocí analyzátoru Malvern

4.1 Metody

Jako analyzovaný materiál byl zvolen wolframový prášek o střední zrnitosti v oblasti mezi čtyřmi a pěti mikrometry. Hodnota střední zrnitosti byla stanovena pomocí přístroje Fisher. Vzorek byl měřen na laserovém analyzátoru Malvern 2000, jak na modulu Scirocco 2000, pro suchou metodu měření, tak na modulu Hydro 2000S, pro mokrou metodu měření, tedy při analýze vzorku, jak v proudu vzduchu, tak i za použití disperzního činidla na bázi demineralizované vody. Vzorek byl také v průběhu testování deaglomerován pomocí zjemnění částic pomletím v laboratorním tyčovém mlýnu.

4.2 Popis přístroje Malvern 2000

Modul Hydro 2000S

Objem vzorku:	50-120ml.
Velikost částic:	až do 600 μ m – závisí na vzorku.
Disperzní mechanismus:	Odstředivé čerpadlo, míchadlo a ultrazvuková sonda [10].

Modul je určen pro mokrou metodu analýzy. Zajišťuje disperzi vzorku, probíhá zde dávkování vzorku, jeho míchání, rozbíjení pomocí ultrazvuku, případně aplikace smáčedla.

Modul Scirocco 2000

Posun vzorku:	Variabilní rychlost posuvu, vibrační zásobník.
Disperzní mechanismus:	Stlačený vzduch způsobuje kolize částic o stěny Venturiho trubice. Rozsah tlaku 0-4 bar.
Provozní režimy:	Automatické prostřednictvím SOP. Ruční pomocí softwaru.
Maximální velikost částic:	Až 2000 μ m – závisí na vzorku [11].

Modul je určen pro suchou metodu analýzy. Disperze probíhá v proudu vzduchu, vzorek je dávkován v lodičce za třesení o nastavené intenzitě, rozrušování vzorku probíhá jak při třesení v lodičce, tak při narážení vzorku do stěn Venturiho trubice za násypkou se sítkou a kuličkami.

Optická lavice

Princip měření: rozptyl Mie

Detekční systém: Rudé světlo – přední rozptyl, boční rozptyl a zadní rozptyl.

Modré světlo – širokouhlý a zpětný rozptyl

Světelné zdroje: Rudé světlo – Helium-neonový laser

Modré světlo – polovodičový zdroj světla

Centrální měřicí těleso, kde kyvetou prochází materiál a je analyzován pomocí světelných zdrojů.

4.3 Časté zdroje potíží při měření

Při samotném měření na přístroji Malvern 2000 je nutno dbát o čistotu a nepoškozenost okének kyvet u měřících modulů. Jedním z vhodných ukazatelů je intenzita laseru při nastavování pozadí měření, klesá-li pod obvyklou hodnotu, může to indikovat problémy s optickou čistotou okének.

U suché metody je vhodné, obzvláště při analýzách silně abrazivního materiálu, např. práškového wolframu, kontrolovat stav, obroušenost a případné porušení Venturiho trubice, hadice přivádějící materiál do kyvety a kovové trubice spojující hadici s prostorem kyvety.

U mokré metody je vhodné provádět čistící cyklus několikrát a používat vodu vysoké čistoty, např. demineralizovanou.

5 Optimalizace suché a mokré metody měření velikosti částic s cílem dosažení srovnatelných výsledků

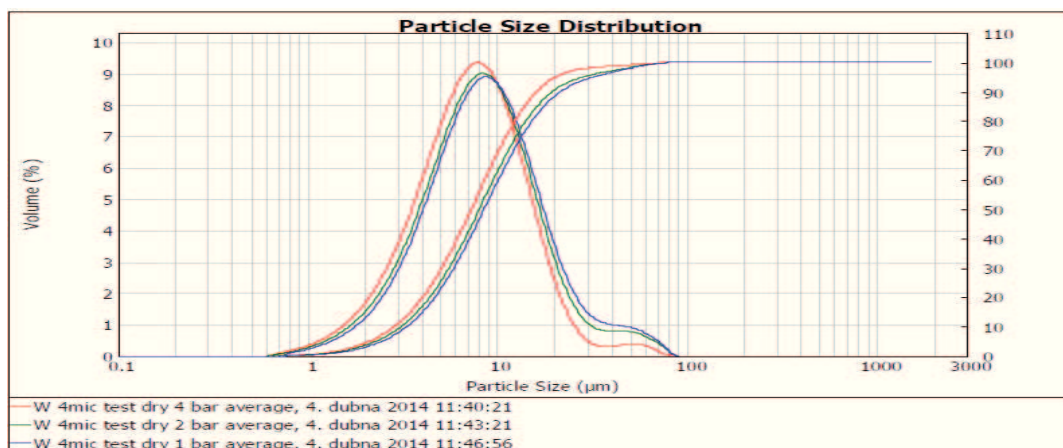
5.1 Aplikace mokré a suché cesty na neupravovaný práškový wolfram

5.1.1 Suchá metoda při tlaku stlačeného vzduchu 1, 2 a 4 bar

Výsledky měření suchou metodou za použití tří různých tlaků ukazují, že tlak 4 bary vykazuje nejvyšší míru zjemnění materiálu, tj. při tomto tlaku jsou aglomeráty nejvíce rozbíjeny. Distribuce velikosti částic je charakterizována hodnotami D_{10} , D_{50} a D_{90} , které vyjadřují hraniční mez, do které svou velikostí spadá 10, 50, resp. 90% proměřených částic. Získané hodnoty distribuce velikosti částic jsou uvedeny v *tabulce 5.1*. Jednotlivé distribuční křivky jsou srovnány na *obr. 5.1*, kde červená křivka odpovídá tlaku 4 bary, zelená 2 barům a modrá 1 baru. Tyto křivky představují průměrnou hodnotou ze tří měření, kdy byly rozdíly mezi naměřenými hodnotami křivek v rámci jednoho nastavení tlaku minimální.

Tabulka 5.1 Srovnání hodnot distribuce velikosti částic u 1, 2 a 4 bar.

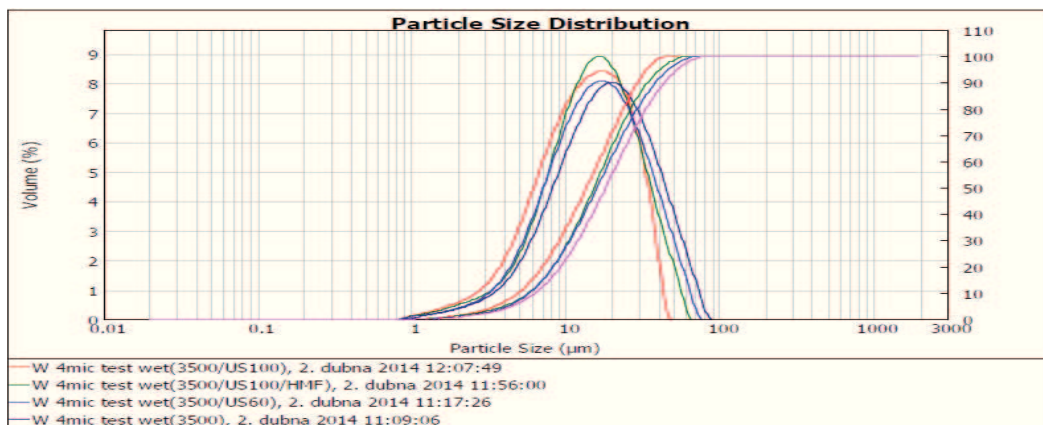
Tlak (bar)	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$
1	3,334	8,533	21,545
2	3,108	8,044	19,494
4	2,862	7,308	16,123



Obr. 5.1 Srovnání křivek distribuce velikosti částic při tlaku 1, 2 a 4 bar.

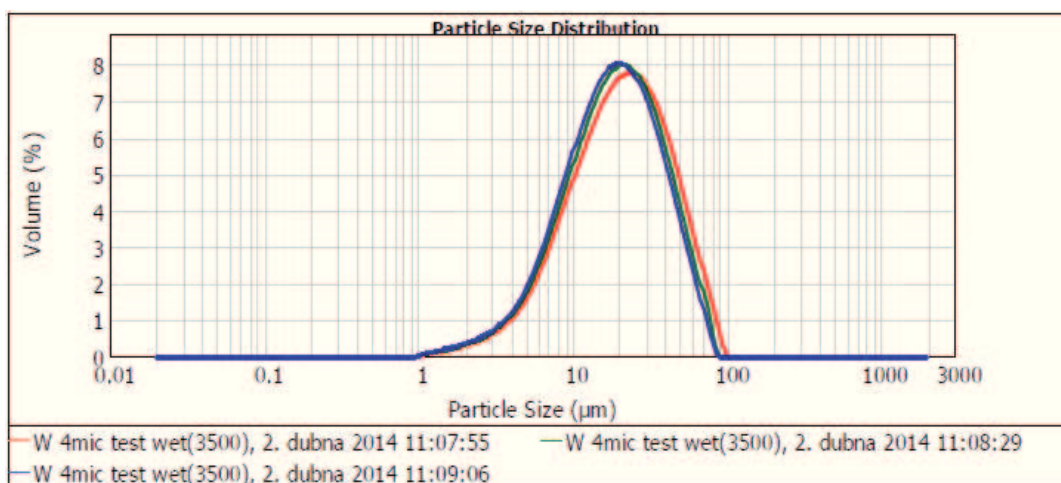
5.1.2 Mokrá metoda a vliv užití ultrazvuku a smáčedla.

Možnost různého nastavení měření dovolila otestovat vliv použití ultrazvuku o různé intenzitě a smáčedla na bázi hexametafosforečnanu sodného (HMF) na analyzovaný materiál. Na *obr. 5.2* je patrný rozdíl v distribuci velikosti částic práškového vzorku v závislosti na zvolených podmínkách měření. Červená křivka odpovídá měření vzorku při otáčkách 3500 ot/min a ultrazvuku o nastavené hodnotě 100%. Zelená křivka představuje měření za shodně nastavených otáček čerpadla a intenzity ultrazvuku, ovšem za použití smáčedla. Světle modrá křivka je měření za snížené intenzity ultrazvuku a bez užití smáčedla HMF. Poslední, tmavě modrá křivka je výsledkem analýzy materiálu bez užití ultrazvuku, či HMF.

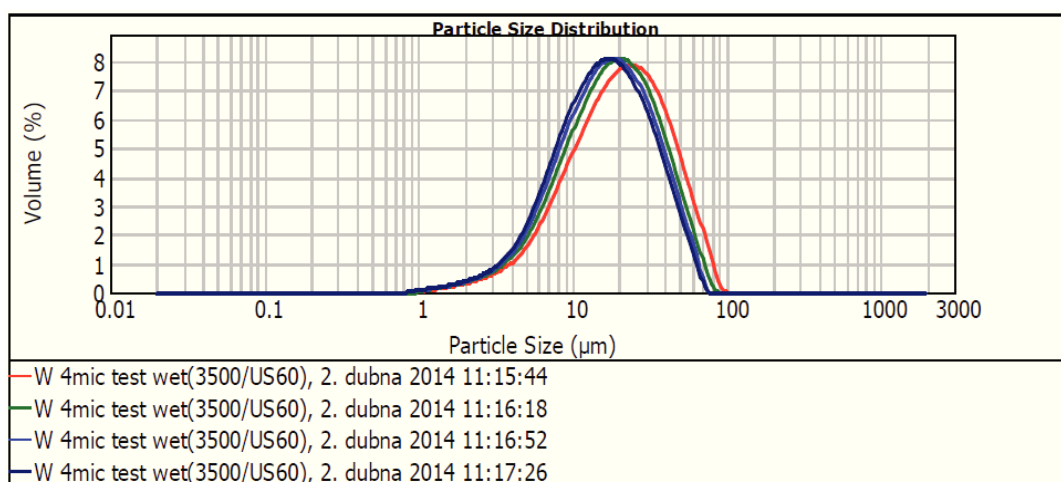


Obr. 5.2 Srovnání distribučních křivek měřených za odlišných podmínek.

Při analýze mokrou metodou se u neupravovaného materiálu vyskytl efekt postupné změny materiálu v průběhu měření. Při mokré metodě materiál na rozdíl od suché metody koluje v přístroji, dokud měřící cyklus trvá. Pokud je zadáno kontinuální měření více křivek z jednoho vloženého vzorku, výrazně se projeví efekt postupného zjemňování materiálu působením otáček čerpadla i ultrazvuku. Na *obr. 5.3* a *obr. 5.4* je znázorněn tento posun materiálu do jemnější oblasti, způsobený rozbíjením aglomerátů v průběhu cyklů měření na jediném vzorku. Výraznější posun je spojen s aplikací ultrazvuku. Posun hodnot je uveden v *tabulce 5.2* a *tabulce 5.3*.



Obr. 5.3 *Kontinuální, opakované měření jednoho vzorku. Bez užití ultrazvuku.*



Obr. 5.4 *Kontinuální, opakované měření jednoho vzorku. S užitím ultrazvuku.*

Tabulka 5.2 *Hodnoty distribuce velikosti částic při kontinuálním měření bez ultrazvuku.*

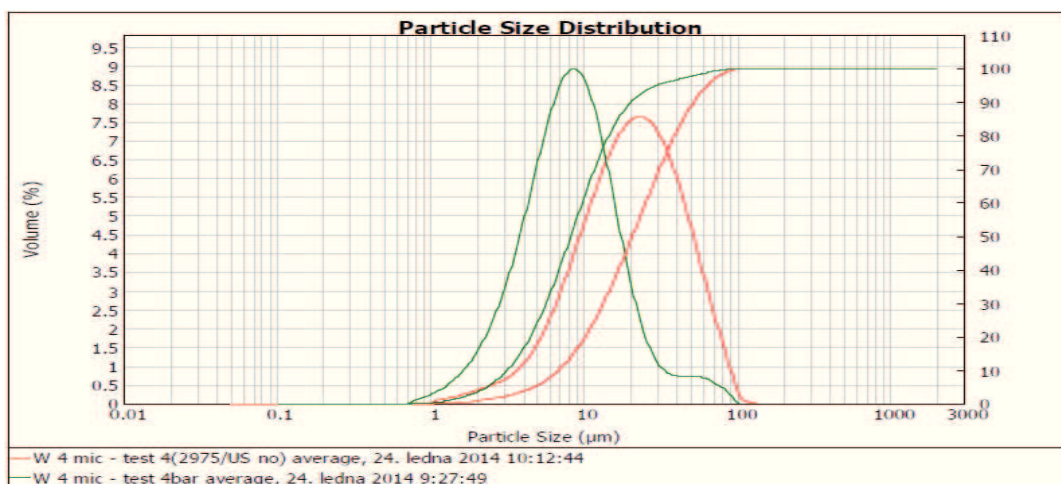
Křivka	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$
červená	7,004	20,788	50,802
zelená	6,634	19,214	46,196
světle modrá	6,365	18,175	43,731

Tabulka 5.3 Hodnoty distribuce velikosti částic při kontinuálním měření s ultrazvukem.

Křivka	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
červená	6,958	20,634	49,353
zelená	6,386	18,226	43,138
světle modrá	6,032	16,867	40,123
tmavě modrá	5,815	15,989	38,341

5.1.3 Srovnání suché a mokré metody u neupravovaného wolframového prášku

Mezi vyhodnocenou distribucí částic při použití suché a mokré metody, bez ohledu na použité modifikace metody, je zjevný značný rozdíl, jak ukazuje *obr. 5.5*. Červená křivka je výsledkem mokré metody, zelená představuje metodu suchou.



Obr. 5.5 Srovnání suché a mokré metody u neupraveného W prášku.

5.2 Aplikace mokré a suché cesty na práškový wolfram, zjemněný mletím v laboratorním tyčovém mlýnu

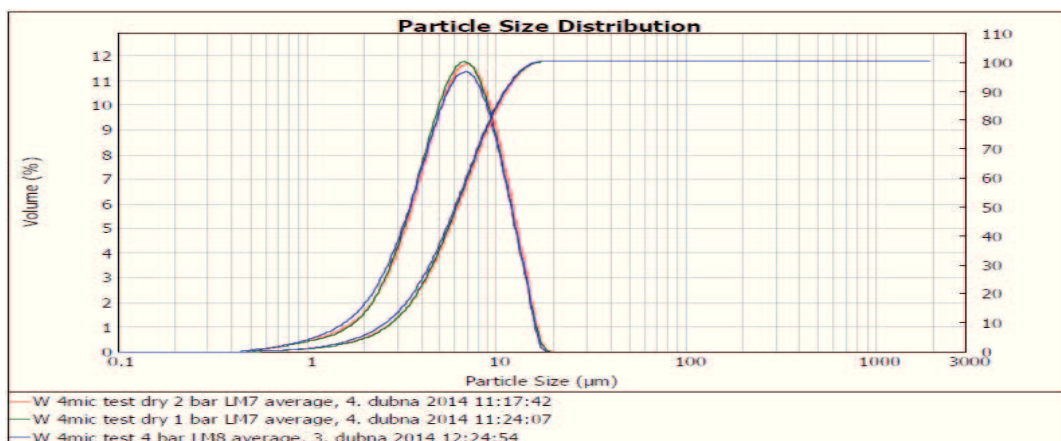
Za účelem dosažení lepší shody mezi mokrou a suchou metodou byl materiál zjemňován před samotným měřením pomletím na laboratorním tyčovém mlýnu. Tato příprava byla vedena snahou o eliminaci většího množství aglomerátů.

5.2.1 Suchá metoda při tlaku stlačeného vzduchu 1, 2 a 4 bar

Pomletý materiál byl analyzován stejným postupem jako u předchozího, nepomletého vzorku. Hodnoty distribuce velikosti částic jsou uvedeny v *tabulce 5.4* a odpovídající distribuční křivky jsou znázorněny na *obr. 5.6*. Modrá křivka odpovídá tlaku 4 bary, červená 2 barům a zelená 1 baru.

Tabulka 5.4 Srovnání hodnot distribuce velikosti částic při tlaku 1, 2 a 4 bar.

Tlak (bar)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
1	2,847	6,191	11,191
2	2,835	6,302	11,395
4	2.626	6.088	11.131



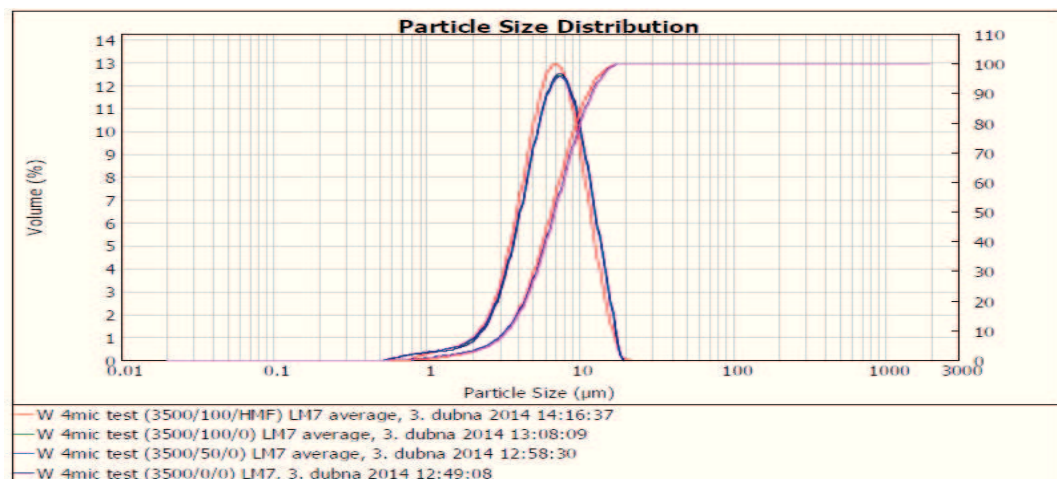
Obr. 5.6 Srovnání křivek distribuce velikosti částic při tlaku 1, 2 a 4 bar.

5.2.2 Mokrý metoda a vliv užití ultrazvuku a smáčedla.

Pomletý vzorek byl analyzován při různých modifikacích metody, jak je znázorněno na *obr. 5.7*. Červená křivka vyjadřuje průběh měření, kdy byl aplikován ultrazvuk o možné intenzitě 100% a vzorek byl vystaven působení smáčedla HMF. Zelená křivka představuje průběh analýzy, kdy na rozdíl od červené nebyl aplikován HMF. Světle modrá se od zelené liší úpravou intenzity ultrazvuku na úroveň 50%. Tmavě modrá křivka je měření bez ultrazvuku, či smáčedla. *Tabulka 5.5* shrnuje hodnoty jednotlivých křivek.

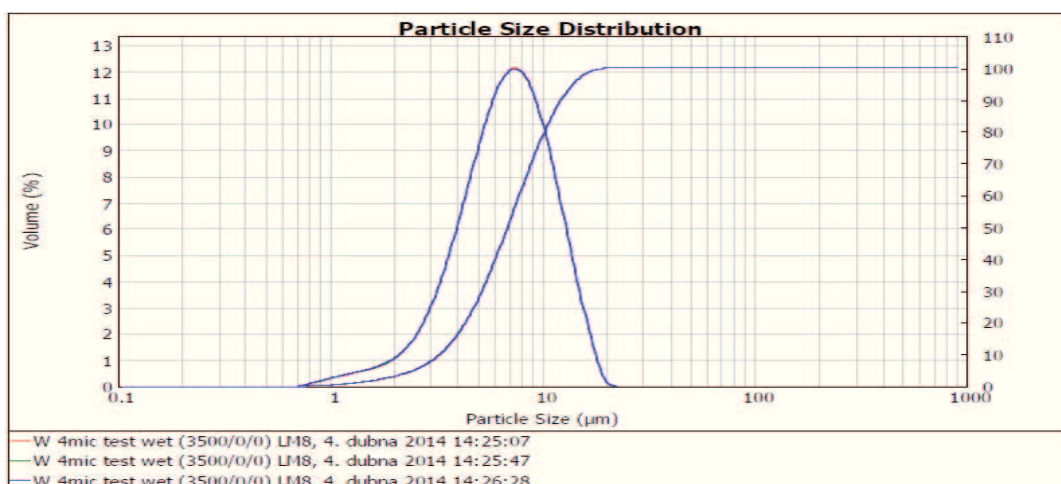
Tabulka 5.5 Srovnání hodnot distribuce částic při použití různých modifikací mokré metody.

Křivka	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
červená	3.323	6.568	11.418
zelená	3.365	6.933	12.200
světle modrá	3.319	6.887	12.154
tmavě modrá	3.427	6.957	12.232

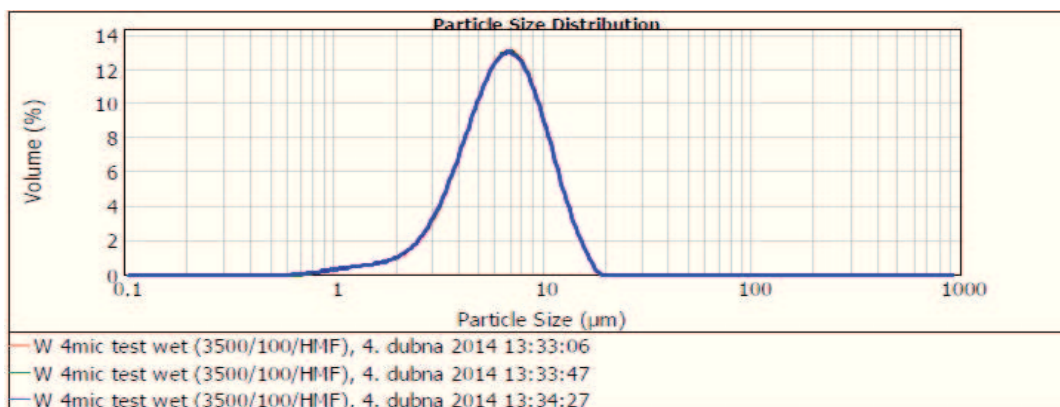


Obr. 5.7 Srovnání distribučních křivek měřených za odlišných podmínek.

Materiál zjemněný pomletím již dále nevykazuje efekt postupného zjemňování během kontinuálního, opětovného měření stejného vzorku, jak je patrné z *obr. 5.8* a *obr. 5.9*.



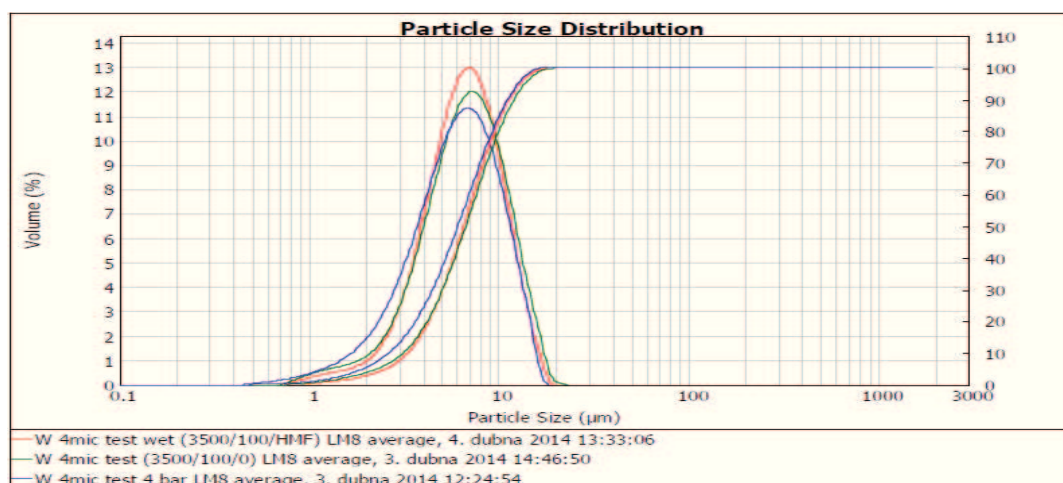
Obr. 5.8 Kontinuální, opakované měření jednoho vzorku. Bez užití ultrazvuku.



Obr. 5.9 *Kontinuální, opakované měření jednoho vzorku. S použitím ultrazvuku a HMF.*

5.2.3 Srovnání suché a mokré metody u wolframového prášku upraveného pomletím v tyčovém laboratorním mlýnu

Podobnost křivek měřených suchou i mokrou metodou na pomletém materiálu je znázorněna na *obr. 5.10*. Červená křivka znázorňuje měření mokrou metodou za použití 100% ultrazvuku a smáčedla HMF. Zelená taktéž mokrá metoda se 100% ultrazvuku, ovšem bez aplikace HMF a modrá představuje suchou metodu s použitým tlakem 4 bary. V *tabulce 5.6* jsou uvedeny jednotlivé hodnoty distribuce částic.



Obr. 5.10 *Srovnání suché a mokré metody měření u pomletého W prášku.*

Tabulka 5.6 Srovnání hodnot distribuce částic u měření suchou metodou 4 bar a mokrou s ultrazvukem a HMF, respektive bez HMF.

Křivka	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
červená	3,308	6,541	11,329
zelená	3,134	6,704	12,047
modrá	2,626	6,088	11,131

6 Závěr

Teoretická část práce je věnována nejdůležitějším fyzikálním vlastnostem práškových materiálů, tj. tvaru, velikosti a měrnému povrchu částic a metodám jejich stanovení. Zvláštní pozornost byla zaměřena na stanovení distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce se soustředěním na charakteristiky přístroje Malvern 2000 Mastersizer, který byl využit při praktické části této práce.

Z výsledků analýz prováděných v rámci praktické části této práce, lze dojít k závěru, že v případě použití práškového vzorku bez předchozího pomletí na tyčovém mlýnu, jsou křivky distribuce velikosti částic měřené suchou a mokrou metodou značně odlišné. Pokud má být výsledkem co největší shoda křivek měřených těmito metodami, je nutné materiál před analýzou zjemnit, respektive rozbít aglomeráty pomocí mletí v tyčovém mlýnu, jak je patrné ze srovnání na *obr. 5.1* a *obr. 5.6*. Po pomletí je rozdílnost křivek měřených při různém tlaku suchou metodou mnohem menší, u mokré metody zase mizí efekt postupného zjemňování materiálu během opakovaného měření a s ním spojené cirkulace materiálu uvnitř přístroje, viz *obr. 5.3* a *obr. 5.4* versus *obr. 5.8* a *obr. 5.9*.

V případě použití pomletého materiálu je výsledná shoda distribučních křivek mnohem vyšší, viz *obr. 5.6*. Je evidentní, že tlak 4 bary při měření suchou metodou rozbíjí a zjemňuje materiál do takové míry, které nelze mokrou metodou dosáhnout ani při maximální intenzitě ultrazvuku, míchání a použití HMF. Aplikace HMF vedla k užší distribuční křivce v důsledku zvýšené smáčivosti materiálu, tj. s úzkým rozptylem velikosti částic.

Jak je patrné z *tabulky 5.6*, ve snaze dosáhnout co nejlepší shody distribučních křivek mokré a suché metody na přístroji Malvern 2000, se jeví jako ideální postup materiál před měřením pomlít na tyčovém mlýnu a poté při analýze mokrou metodou použít maximální hodnotu ultrazvuku a smáčedlo HMF.

7 Použitá literatura

- [1] KOLEKTIV AUTORŮ. *Metody přípravy a charakterizace práškových materiálů*. České Budějovice : Dům techniky ČSVTS, 1990. 40-15.30.01/60/693/90.
- [2] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Charakterizace částic a částicových soustav. *www.vscht.cz*. [Online] 2007. [Citace: 31. 3 2014.] http://www.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf.
- [3] GERMAN, R. M. *Powder metallurgy science*. 2nd ed. Princeton: Metal Powder Industries Federatin, 1994. str. 472. ISBN 1-878954-424-3.
- [4] Aim sizer solutions. *www.aimsizer.com*. [Online] 31. 3 2014. [Citace: 31. 3 2014.] http://www.aimsizer.com/particle_size_analyzer_fisher_sub_sieve_sizer_0.2um_50um.html.
- [5] <https://www.sympatec.com>. *Sympatec GmbH*. [Online] 31. 3 2014. [Citace: 31. 3 2014.] <https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>.
- [6] OKUYAMA, K. <http://aerosols.wustl.edu>. *Aerosol research*. [Online] 20. 8 2002. [Citace: 22. 4 2014.] <http://aerosols.wustl.edu/AAARworkshop08/materials/Okuyama/Sub2/2-2.htm>.
- [7] KIPPAX, P. Chemeurope.com. <http://www.chemeurope.com>. [Online] 31. 3 2014. [Citace: 31. 3 2014.] <http://www.chemeurope.com/en/whitepapers/61205/measuring-particle-size-using-modern-laser-diffraction-techniques.html>.
- [8] VEČERKA, T. *www.chempoint.cz*. *Chempoint*. [Online] 29. 5 2012. [Citace: 31. 3 2014.] <http://www.chempoint.cz/metodicke-aspekty-stanoveni-distribuce-velikosti-castic-metodou-laserove-difrakce>.
- [9] Malvern. *www.malvern.com*. [Online] 31. 3 2014. [Citace: 31. 3 2014.] <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/default.aspx>.
- [10] Malvern. *www.malvern.com*. [Online] 31. 3 2014. [Citace: 31. 3 2014.] <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/accessories/hydro-2000s/#accessories>

- [11] Malvern. *www.malvern.com*. [Online] 2. 4 2014. [Citace: 2. 4 2014.]
<http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/accessories/scirocco-2000/default.aspx>.
- [12] NEIKOV, O.D., NABOYCHENKO, S.S., MURASHOVA, I.V. *Handbook of non-ferrous metal powders - technologies and applications*. Philadelphia : Elsevier, 2009. ISBN 978-1-85617-422-0.